

УДК 541.183

Большух Ю. М., Терших В. А.

МОДИФІКОВАНІ КРЕМНЕЗЕМИ З КРЕМНІЙГІДРИДНИМИ ГРУПАМИ ТА ЇХ ВЗАЄМОДІЯ З ОЛЕФІНОВИМИ МОНОМЕРАМИ

Досліджено взаємодію вінільних груп органічного (2-гідроксиетилметакрилат) і кремнійорганічного (дивінілтетраметилдисилоксан) мономерів з кремнійгідридними групами, що закріплені на поверхні високодисперсного кремнезему, та встановлено можливість перебігу реакції твердофазного каталітичного гідросиліювання. Розроблено методи кількісного визначення $^{\wedge}\text{SiH}$ -груп у системі модифікований кремнезем — олефіновий мономер.

В останні роки досліджуються [1,2] особливості проведення реакції гідросиліювання олефінів за участю закріплених на поверхні кремнеземів $^{\wedge}\text{SiH}$ -груп, що, зокрема, відкриває можливість використання гідридкремнеземів як хімічно активних наповнювачів мономерних та полімерних систем, що містять олефінові групи. Метою є одержання гідролітично стабільного Si-C зв'язку між полімерною матрицею та наповнювачем [3]. Раніше була доведена можливість хімічного закріплення стиролу на гідридвмісному кремнеземі [4], а також вивчалася взаємодія гідридних груп кремнезему з акриловою кислотою з метою введення у модифікуючий шар карбоксильних груп [5].

Метою цієї роботи було подальше вивчення умов перебігу реакції твердофазного гідросиліювання за участю органічних та кремнійорганічних мономерів. Для дослідження було обрано дивініл-

тетрам етилдисилоксан, як модель кремнійорганічних сполук з вінільними групами, та 2-гідроксиетилметакрилат, закріплення якого на поверхні не тільки надає кремнезему органofільних властивостей, а й прищеплює активні полярні групи.

Експериментальна частина

Гідридкремнезем, що використовувався у дослідженнях, одержували взаємодією аеросилу з питомою поверхнею $300 \text{ м}^2/\text{г}$ з триетоксисиланом в середовищі етанолу при кімнатній температурі. Через 24 год. розчинник видалявся випаровуванням на водяній бані. Вихідна концентрація закріплених на поверхні кремнійгідридних груп становила $0,5 \text{ ммоль/г}$.

Реакцію твердофазного гідросиліювання проводили протягом 3-5 год. у надлишку мономеру

при співвідношенні концентрації поверхневих $=\text{SiH}$ -груп до кількості вінільних груп 1 : 1500 з використанням каталізатора Спейєра ($0,0 \text{ М}$ розчин $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в ізопропанолі) при різних температурах. У дослідях з дивінілтетраметилдисилоксаном продукт відмивали етанолом до повного вилучення надлишку мономеру. При роботі з 2-гідроксиетилметакрилатом повного вилучення надлишку мономеру з продукту реакції досягти не вдавалось, тому в цій системі методам контролю вмісту прищеплених груп приділялася особлива увага.

Контроль за перебігом реакцій здійснювали методом ІЧ-спектроскопії, термографічного аналізу та за результатами кількісного визначення вмісту на поверхні кремнезему кремнійгідридних та вінільних груп титриметричними методами.

Методика проведення реакції твердофазного гідросиліювання в модельній системі дивінілтетраметилдисилоксан-гідрид-вмісний кремнезем

У пробірку вносили 1 г гідридкремнезему, 3 мл мономеру і одну краплину каталізатора, суміш ретельно перемішували. Процес проводили у відкритих пробірках у термостаті з примусовим перемішуванням. Через певні проміжки часу реакцію припиняли, охолоджуючи реагенти до температури оточуючого середовища, потім вводили в систему етанол. Для виділення продукту з надлишку мономеру проводили декілька циклів центрифугування. Цикли повторювали до повного вилучення з продукту мономеру, який не встиг прореагувати. Наявність мономеру в етанолі контролювали якісно перманганатним методом. Після відмивання продукт висувували на повітрі протягом 24 год.

Бромід-броматний метод визначення вмісту $=\text{SiH}$ та $\text{C}=\text{C}$ -груп, закріплених на поверхні кремнезему

При виборі методів визначення вінільних та гідридних груп, закріплених на поверхні кремне-

зему, керувалися тим, що метод повинен бути зручним у проведенні та універсальним. Нами було встановлено, що на відміну від об'ємного методу визначення $=\text{SiH}$ -груп, який характеризується значними похибками при малих концентраціях гідридних груп, бромід-броматний метод дає задовільну збіжність результатів. До того ж одним методом визначається як вміст гідридних груп, так і концентрація вінільних груп, закріплених на поверхні. Ця обставина дозволяє більш повно характеризувати продукти реакції гідросиліювання.

В основу методу покладено реакцію взаємодії брому з вінільною групою з подальшим титруванням бромом, який не прореагував, тіосульфатом натрію з наявністю йодиду калію та крохмалю [6]. Розрахунки концентрації поверхневих груп (C) проводили за формулою:

$$C = (V_0 - V) \cdot N / 2m, \quad (I)$$

де V і V_0 - об'єми тіосульфату (мл), що використано на титрування аналітичної та контрольної проб відповідно, N - нормальність тіосульфату, m - маса зразка кремнезему (г).

Результати та їх обговорення

Взаємодія з дивінілтетраметилдисилоксаном

При взаємодії гідридкремнезему з дивінілтетраметилдисилоксаном на поверхні утворюється модифікуючий шар, що містить прищеплені вінільні групи та залишкові $=\text{SiH}$ -групи, які при використанні бромід-броматного методу визначаються одночасно. За результатами титрування побудовано графіки залежності витрати титранту для різних зразків залежно від часу та температури проведення процесу (рис. 1). Для того, щоб визначити долю тіосульфату, що відповідає титруванню тільки вінільних груп, зразок обробляли $0,1 \text{ М}$ розчином КОН, щоб гідролізувати $=\text{SiH}$ -групи.

Концентрацію $=\text{SiH}$ -груп визначали як різницю між вмістом усіх груп поверхні (рис. 1, крива 2), які реагують з бромом, та концентрацією тільки вінільних груп поверхні (рис. 1, крива 1). Одержані результати зведені в таблиці.

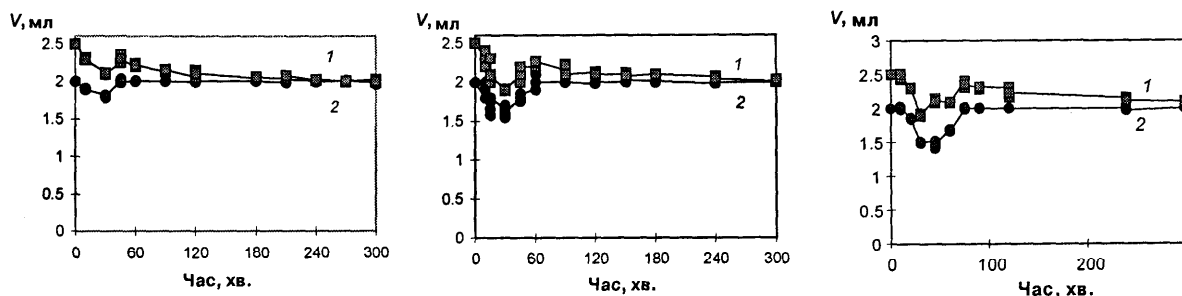


Рис. 1. Витрати тіосульфату натрію при бромід-броматному визначенні кількості прищеплених груп у продукті реакції гідридкремнезему з дивінілтетраметилдисилоксаном при -80°C (а), 60°C (б) та 40°C (с) після (7) та до (2) обробки зразків лугом

Таблиця

Залежність вмісту (ммоль/г) вільних та кремнійгідридних груп на поверхні гідридкремнезему з вихідною концентрацією $\equiv\text{SiH}$ -груп 0,5 ммоль/г від температури та часу взаємодії з дивінілтетраметилдисилоксаном за результатами бромід-броматного визначення

T, °C	Функціональна група	Час проведення реакції, хв.								
		10	30	45	60	90	120	180	240	300
80	C _{Si-H}	0,42	0,30	0,30	0,23	0,14	0,13	0,07	0,01	0,00
	C _{C=C}	0,11	0,21	0,10	0,14	0,18	0,20	0,23	0,24	0,25
60	C _{Si-H}	0,45	0,30	0,30	0,25	0,17	0,12	0,09	0,05	0,02
	C _{C=C}	0,11	0,30	0,20	0,14	0,17	0,19	0,21	0,23	0,24
40	C _{Si-H}	0,50	0,40	0,40	0,40	0,30	0,30	0,25	0,15	0,09
	C _{C=C}	0,00	0,30	0,33	0,20	0,10	0,14	0,19	0,19	0,20

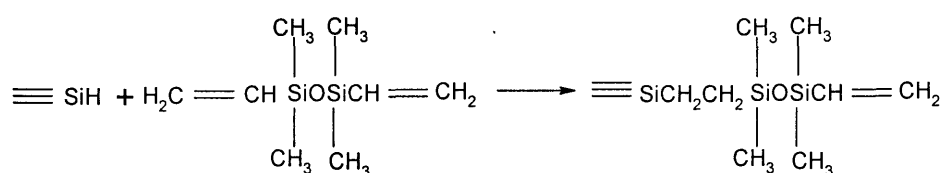


Схема 1

Як видно зі схеми 1, на початку процесу концентрація вільних груп зростає. Але з плином часу вміст C=C-груп зменшується (табл.). Ми вважаємо, що це може бути наслідком утворення на поверхні структур місткового типу, як це показано на схемі 2.

У подальшому концентрація вільних груп на поверхні дещо збільшується з утворенням покриття, в якому кількість вільних груп, що здатні до подальшої взаємодії, становить приблизно 50 % (табл.) від вихідної концентрації кремнійгідридних груп. Хоча можливість утворення на поверхні гомополімеру не виключається, проте при цьому слід було б очікувати лише зменшення концентрації C=C-груп, що в досліді не спостерігається.

Як свідчать дані ІЧ-спектроскопії (рис. 2), у спектрі кінцевого продукту реакції полоса 2260 cm^{-1} , що відповідає валентним коливанням Si-H, не спостерігається, а смуги валентних коливань C-H-груп мають значну інтенсивність.

Термографічний аналіз здійснювали при масі зразків 1,4-1,7 мг в температурному інтервалі 20-

1000°C , швидкість нагрівання становила 10 град/хв . На рис. 3 представлені криві ТГ зразків, отриманих при 80°C при проведенні реакції впродовж 30 та 300 хв. На всіх кривих температурний інтервал $100-450^\circ\text{C}$ відповідає руйнуванню прищепленого органічного шару [7]. Порівняння кривих ТГ демонструє зростання ваги прищепленого органічного шару зі збільшенням часу контакту гідридкремнезему і мономеру. Хоча згідно з бромід-броматним визначенням для обох зразків кількість C=C-груп на поверхні приблизно однакова, втрата маси зразків за кривою ТГ відрізняється приблизно в два рази. Ці дані можна розглядати як підтвердження перебігу процесів за схемою 2.

Таким чином, перебіг поверхневих реакцій залежить від температури й ускладнюється побічними процесами. Оптимальною температурою проведення реакції є 80°C , при якій суцільне заповнення поверхні прищепленими молекулами мономеру відбувається протягом 300 хв.

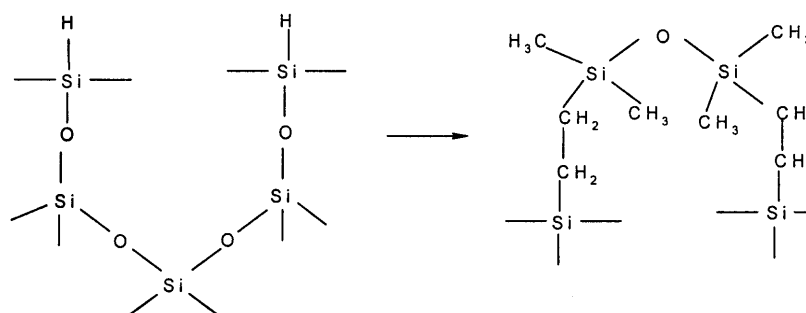


Схема 2

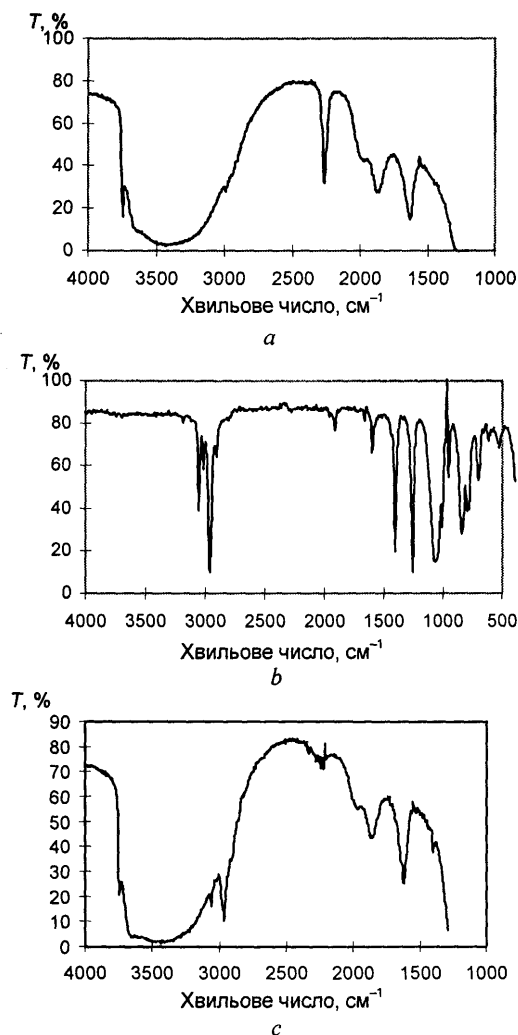


Рис. 2. ІЧ-спектри дивінілтетраметилдисилоксану (а), ідридкремнезему (б) та продукту реакції гідросиліювання, що проводилася протягом 300 хв. при 80 °С (с)

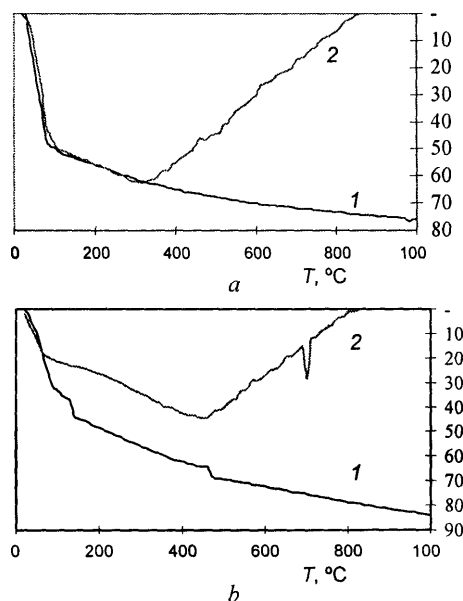


Рис. 3. Криві ТТ: а- вихідного аеросилу (7) та ідридкремнезему на його основі (2); продуктів реакції гідросиліювання, що проводилася при 80 $^\circ\text{C}$ протягом 30 (7) та 300 хв. (2)

Проведення реакцій твердофазного гідросиліювання в системі 2-гідроксиетилметакрилат-гідридвмісний кремнезем

Мономер 2-гідроксиетилметакрилат (Fluka) майже не розчиняється у воді та в етанолі, що ускладнює вилучення його надлишку з продукту реакції гідросиліювання. Реакцію гідросиліювання проводили у середовищі мономеру при температурах від 15 до 60 $^\circ\text{C}$ у відкритих пробірках при перемішуванні за наявності каталізатора Спейсера. Співвідношення кількості каталізатора із кількістю поверхневих кремнійгідридних груп становило 10^{-4} [3].

У пробірку вносили 0,1–0,5 г гідридкремнезему, 2–3 мл мономеру та необхідну кількість каталізатора; суміш ретельно перемішували й термостатували. Через певні проміжки часу реакцію припиняли, охолоджуючи суміш (якщо це було необхідно), тричі промивали продукт етанолом (з розрахунку 3 мл $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ на 0,1 г продукту) та сушили на повітрі. Реакцію проводили протягом двох годин. Кількісний контроль за перебігом реакції гідросиліювання здійснювали йодометричним методом за наявності кремнійгідридних груп, що не прореагували. Як і бромід-броматний, що описаний вище, так і йодометричний методи базуються на взаємодії галогену з прищепленими до поверхні кремнійгідридними групами. Але, на відміну від бромід-броматного методу, в якому Br_2 взаємодіє як з $\text{C}=\text{C}$, так і з $\equiv\text{SiH}$ -групами, при йодометрії водний розчин J_2 реагує лише з кремнійгідридними групами [8]. Розрахунки концентрації кремнійгідридних груп у продуктах реакції проводили за формулою (1).

На рис. 4 представлені одержані залежності концентрації кремнійгідридних груп у продукті реакції гідросиліювання від часу проведення процесу при різних температурах.

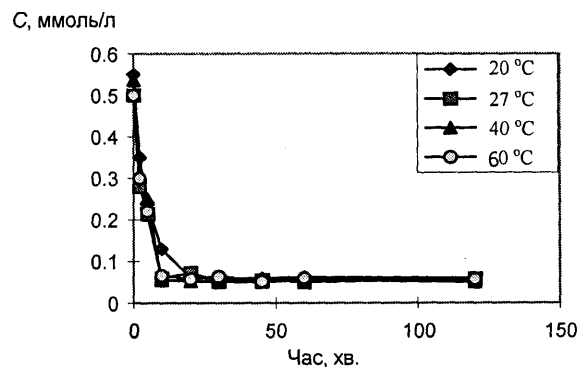


Рис. 4. Кінетичні криві реакції твердофазного гідросиліювання 2-гідроксиетилметакрилату при 20, 27, 40 та 60 $^\circ\text{C}$

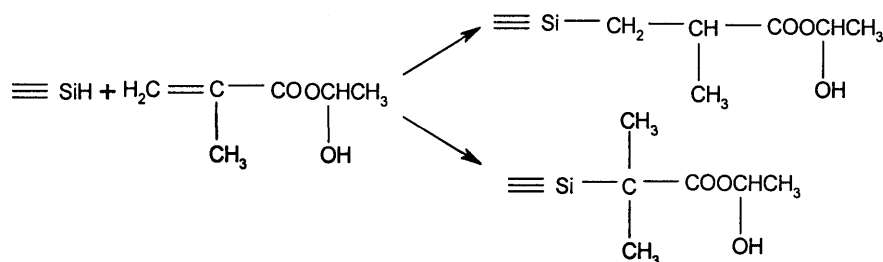


Схема 3

На схемі 3 зображено процес гідросиліювання, що очікується.

Одержані результати свідчать, що реакція в даній системі проходить за наявності каталізатора Спейера вже при 15 °С. В інтервалі температур 20-60 °С максимальне зменшення вмісту кремнійгідридних груп досягається вже за 30 хв., але незалежно від температури проведення процесу на поверхні залишаються =SiH-групи, що не прореагували, у кількості приблизно 10 % від їх вихідної концентрації.

Наявність в ГЧ-спектрах продукту реакції смуги 2260 см⁻¹, що відповідає коливанням Si-H, підтверджує результати, отримані титриметричним методом (рис. 5). Наявність смуг 1636 та 1717 см⁻¹, які є характеристичними для C=C та C=O-груп відповідно, свідчить про присутність на поверхні фізично адсорбованих молекул мономеру та пояснює ускладнення, що виникали при вида-

ленні надлишку мономеру з продукту реакції. Цілковито можливо, що молекули мономеру, які мають водневий зв'язок із поверхнею, блокують реакційні центри, створюючи труднощі для цілковитого заповнення поверхні хімічно зв'язаним мономером.

Згідно з одержаними результатами після проведення реакції гідросиліювання в системі гідрокремнезем-2-гідроксиетилметакрилат кількість кремнійгідридних груп, що не прореагували, становила 0,05 ммоль/г при 0,5 ммоль/г вихідних. Збільшення температури проведення процесу не приводить до збільшення ступеня насичення поверхні прищепленими молекулами мономеру.

Таким чином, реакція твердофазного гідросиліювання у системі гідрокремнезем-2-гідроксиетилметакрилат проходить досить швидко, хоча досягає лише 90 % насичення за кремнійгідридними групами через можливе блокування частини реакційних центрів молекулами мономеру, які утворюють з поверхневими групами водневі зв'язки.

Висновки

Проведені дослідження підтверджують можливість реакції твердофазного гідросиліювання як з органічними, так і з кремнійорганічними олефіновими мономерами. Процес ускладнюється побічними реакціями. Ступінь взаємодії кремнійгідридних груп з C=C-групами залежить від умов проведення процесу та природи олефіну. Загальними рисами реакції гідросиліювання в системах, що досліджувались, є висока швидкість реакції на початку процесу та схильність молекул мономеру частково екранувати активні центри поверхні, що може перешкоджати перебігу основного процесу.

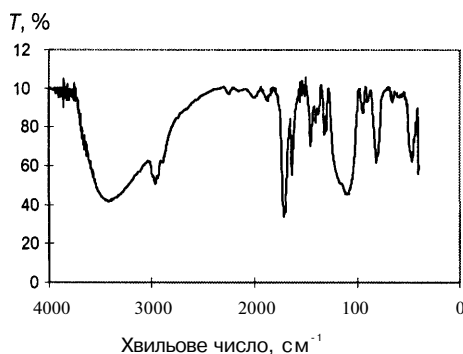


Рис. 5. Спектри поглинання (DRIFT) продукту реакції гідрокремнезему з 2-гідроксиетилметакрилатом при 60 °С протягом двох годин

1. Tertykh V. A. and Belyakova L. A. // In "Adsorption on New and Modified Inorganic Sorbents", A. Dabrowski and V. Tertykh (Eds.)-Amsterdam: Elsevier, 1996.- P. 147-189.
2. Тертих В. А., Янишпольский В. В., Берёза-Киндзерская Л. В., Песек Дж., Матыска М. Т. // Теоретическая и экспериментальная химия-2001.- Т. 37.- № 5 - С. 314-317.
3. Hayashi S., Fujiki K. and Tsubokawa N. // Reactive & Functional Polymers-2000.- V. 46 - P. 193-201.
4. Tertykh V. A. and Tomachinsky S. N. // Functional Materials.- 1995.- V. 2, N 1.- P. 58-63.
5. Varvarin A. M., Belyakova L. A., Tertykh V. A., Leboda R., and Charnas B. // Colloids and Surfaces- 1996.- V. 110- P.129-134.
6. Сиггва С, Ханна Дж. Количественный анализ органических соединений по функциональным группам.- М.: Химия, 1983.-385 с.
7. Берг Л. Г. Введение в термографию.- М.: Изд-во АН СССР, 1961.-С. 139-145.
8. Ингольд К. Теоретические основы органической химии.- М.: Мир, 1973.-1056 с.

Yu. M. Bol'bukh, V. A. Tertykh

MODIFIED SILICON
HYDRIDE-CONTAINING SILICAS AND ITS INTERACTION
WITH OLEFIN MONOMERS

Interaction of vinyl groups of organic (2-hydroxyethylmethacrylate) and organosilicon (divinyltetramethyldisiloxane) monomers with silicon hydride groups grafted to the silica surface was studied. It was shown that reactions of catalytic solid-phase hydrosilylation take place. Methods of determination of silicon-hydride groups concentration in the system silica-olefin monomer were elaborated.